

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日                      2003年 7月10日  
Date of Application:

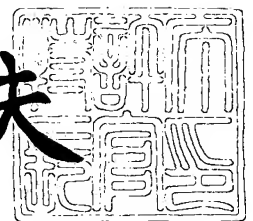
出願番号                      特願2003-194811  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [JP 2003-194811]

出願人                      コニカ株式会社  
Applicant(s):

2003年 7月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号    出証特2003-3058744  
p6185

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2654554

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 椿 義徳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカテクノロジーセンタ  
ー株式会社内

【氏名】 牛久 正幸

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-239068

【出願日】 平成14年 8月20日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物に電離放射線を照射することによって、側鎖間で架橋結合させた高分子化合物を含むバインダー、および微粒子を含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 前記多孔質層における前記微粒子と前記バインダーとの質量比が、2 : 1 ~ 5 0 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 前記多孔質層における前記微粒子と前記バインダーとの質量比が、6 : 1 ~ 1 5 : 1 であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 前記多孔質層が、多価金属化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 前記微粒子の粒径が 0 . 0 0 5  $\mu$  m 以上、0 . 4  $\mu$  m 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 6】 前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物が、側鎖に電離放射線二量化型の感光性基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 7】 支持体上に、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物を含むバインダーおよび微粒子を含有する層を設け、前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物に電離放射線を照射して側鎖間に架橋結合を生じさせ、多孔質層を形成することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 8】 前記微粒子と前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物の側鎖間に架橋結合を生じさせることで形成した高分子化合物を含むバインダーとの質量比が、2 : 1 ~ 5 0 : 1 であることを特徴と

する請求項 7 に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 9】 前記微粒子と前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 300 以上の親水性高分子化合物の側鎖間に架橋結合を生じさせることで形成した高分子化合物を含むバインダーとの質量比が、6:1~15:1であることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 10】 前記多孔質層が、多価金属化合物を含有することを特徴とする請求項 7~9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 11】 前記微粒子の粒径が 0.005  $\mu\text{m}$  以上、0.4  $\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 7~10 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【請求項 12】 前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 300 以上の親水性高分子化合物が、側鎖に電離放射線二量化型の感光性基を有することを特徴とする請求項 7~11 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）に関し、更に詳しくは、ひび割れを防止し、かつ皮膜の強度を向上させた多孔質層を有するインクジェット記録用紙に関するものである。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式においては、急速に画質向上がはかられてきており、銀塩写真画質に迫りつつある。この様な写真画質をインクジェット記録で達成するための手段として、使用する記録用紙においても急速に技術改良が試みられている。

##### 【0003】

インク受容層としては、例えば、高平滑性を有する支持体上に、インク吸収層としてゼラチンや PVA などの親水性バインダーを塗布しインク受容層とするイ

ンクジェットシートが考案されている。このタイプの記録用紙は、バインダーの膨潤性を利用してインクを吸収する。このインク受容層は水溶性樹脂であるが故、プリント後のインクの乾燥性に難があったり、画像や皮膜が水分に対して弱く耐水性がない、さらに昨今のインクジェットプリンターにおいては印画速度が早いため、バインダーの膨潤による吸収性がインクの吐出量や吐出速度に追いつかず、インク溢れやまだらとなり適応性がなくなっている等の問題があった。

#### 【0004】

また、特開平1-286886号には、電離放射線により架橋された親水性樹脂による受容層を有する水性インク用記録シートが考案されている。硬化されたバインダーを受容層とすることにより画像や皮膜の耐水性は解決されているが、本来、樹脂の膨潤性によりインクを吸収させているものゆえ、インクの吸収性は改善されていない（むしろ低下する）。

#### 【0005】

上記水系樹脂の膨潤性を利用してインクを吸収するタイプのインクジェット用記録シートに対し、特開平10-119423号のように微小な空隙を有する多孔質層をインク吸収層として設けた記録用紙は、高インク吸収性且つ高速乾燥性を有し、最も写真画質に近いものが得られる方法の一つになりつつある。

#### 【0006】

この多孔質層は、主に親水性バインダーと微粒子とで形成されており、微粒子としては無機または有機の微粒子が知られている。

#### 【0007】

このような微粒子に対して比較的少量の親水性バインダーを使用することにより、該微粒子間に空隙が形成されて高空隙率の多孔質層が得られる。

#### 【0008】

この空隙の形成により、毛細管現象によってインクを吸収するので架橋剤等を併用してバインダーを架橋し、耐水性を向上させても吸収速度を損なうことはない。

#### 【0009】

しかしながら、このような多孔質層は、主成分が微粒子であるが故、元来硬い

膜であることから、厚い膜厚の多孔質層を非吸水性支持体上に塗布する場合、乾燥時にひび割れが起きやすい。

#### 【 0 0 1 0 】

更に、多孔質層形成用塗布液に種々の機能を付与するための添加剤を添加することによって、空隙を塞いで空隙率を低下させる傾向にある。

#### 【 0 0 1 1 】

また、多孔質層の製造過程においては、少量の親水性バインダーが微粒子の表面を覆いながら、しかも親水性バインダー同士が絡み合って微粒子を保持し、保護コロイドを作って多孔質層を形成するが、この際に、特に水溶性多価金属化合物等の添加剤が存在すると親水性バインダー間の絡み合いを妨害したり、無機微粒子を凝集させたりして皮膜としての強度を低下させるため、乾燥過程で皮膜が収縮する段階、特に、皮膜の乾燥が終了する付近において、ひび割れを発生させやすくすると考えられる。

#### 【 0 0 1 2 】

そのため、ひび割れなどがない良好な膜面を得るために、生産性を犠牲にしても、比較的穏やかな条件で乾燥させる必要があった。

#### 【 0 0 1 3 】

一方、乾燥後の吸収層は微粒子が比較的少量の親水性バインダーにより結着されているだけなので、耐水性が悪いという課題があった。この課題に対し、ホウ酸等親水性バインダーの架橋剤を用いて皮膜耐水性を向上させたインクジェット記録用紙が考案されている。このような架橋剤は、親水性バインダーに対して、比較的短い距離での三次元架橋を形成するため、乾燥塗膜の皮膜耐水性が改善されても、皮膜の折り割れを悪くするという新たな課題を見いだした。特に微粒子のバインダーに対する質量比率が 1 / 5 以下の塗膜において、前記課題が顕著であった。

#### 【 0 0 1 4 】

また、通常、インク吸収層に用いる、バインダー、例えばゼラチンやポリビニルアルコール等は、例えば、ゼラチンの場合には温度を下げゲル化させる、また、ポリビニルアルコールの場合にはホウ素化合物等架橋剤となる化合物を混合し

て、粘度を増大させ、乾燥時の吹きあれや、塗膜の乾燥中の流れ、ヨリ等を防止し、均一な膜を形成させる。これらの架橋は乾燥後も維持され、これにより耐湿性のある膜を得ることが出来る。また、ゼラチン等をもちいた場合には、ゼラチンを低温でセットさせ（ゲル化させ）膜の流動を抑えれば、均一な膜を得ることができるが、そのままの温度で（即ち低温で）流動性がなくなるまでは乾燥をしなければならず、乾燥に時間がかかる等の課題もあった。

#### 【0 0 1 5】

一方、空隙を含む、多孔質層を有するいわゆる空隙型のインクジェット記録用紙に電離放射線により架橋された親水性樹脂を含有するインク受容層を適用した例としては、特許文献 1（特開平 9 - 2 6 3 0 3 8 号公報）がある。特許文献 1 では、主に無機ゾルと電離放射線硬化性のモノマー／オリゴマーからなる塗工液を塗工後に電離放射線を照射して電離放射線硬化性のモノマー／オリゴマーを硬化させる工程を経た後、塗膜を乾燥してインク受容層を形成する方法を提案している。

#### 【0 0 1 6】

しかしながら、特許文献 1 の方法のように、エチレン性二重結合を用いて比較的高密度で緻密な三次元架橋結合をした塗膜は、硬くてもろい膜となり、塗膜の折れ割れ耐性が悪い。

#### 【0 0 1 7】

また、一般的に、電離放射線硬化性のモノマー／オリゴマー等は、比較的低分子量であり、皮膚刺激性が強いものが多く、塗膜中に残存する未反応遊離基や重合開始材または禁止材等が、ポリマー差を切断したり、分解したりして、経時的に塗膜の折り割れを劣化させるという問題がある。

#### 【0 0 1 8】

さらに、市販されている殆どの電離放射線硬化性のモノマー／オリゴマーは、親水性が低いため、インクジェット記録用紙のインク受容層の形成に一般的な水系塗工には適さず、材料選択の幅が極端に狭くなるという問題がある。

#### 【0 0 1 9】

#### 【特許文献 1】

特開平9-263038号公報

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、支持体上に親水性バインダーと微粒子からなる多孔質層を高速に塗布しても、製造時にひび割れが発生しにくく、製造後において、折り曲げ等に対する耐性が高い、高空隙率、高インク吸収性、高耐水性および高滲み耐性の多孔質層を有するインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、以下の構成により達成された。

【0022】

1. 支持体上に、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物に電離放射線を照射することによって、側鎖間で架橋結合させた高分子化合物を含むバインダー、および微粒子を含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0023】

2. 前記多孔質層における前記微粒子と前記バインダーとの質量比が、2:1～50:1であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0024】

3. 前記多孔質層における前記微粒子と前記バインダーとの質量比が、6:1～15:1であることを特徴とする前記1に記載のインクジェット記録用紙。

【0025】

4. 前記多孔質層が、多価金属化合物を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0026】

5. 前記微粒子の粒径が0.005  $\mu\text{m}$ 以上、0.4  $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用紙。

【0027】

6. 前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物



が、側鎖に電離放射線二量化型の感光性基を有することを特徴とする前記 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【 0 0 2 8 】

7. 支持体上に、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物を含むバインダーおよび微粒子を含有する層を設け、前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の高分子化合物に電離放射線を照射して側鎖間に架橋結合を生じさせ、多孔質層を形成することを特徴とするインクジェット記録用紙の製造方法。

【 0 0 2 9 】

8. 前記微粒子と前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物の側鎖間に架橋結合を生じさせることで形成した高分子化合物を含むバインダーとの質量比が、2 : 1 ～ 5 0 : 1 であることを特徴とする前記 7 に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【 0 0 3 0 】

9. 前記微粒子と前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物の側鎖間に架橋結合を生じさせることで形成した高分子化合物を含むバインダーとの質量比が、6 : 1 ～ 1 5 : 1 であることを特徴とする前記 7 に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【 0 0 3 1 】

1 0. 前記多孔質層が、多価金属化合物を含有することを特徴とする前記 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【 0 0 3 2 】

1 1. 前記微粒子の粒径が 0 . 0 0 5  $\mu$  m 以上、0 . 4  $\mu$  m 以下であることを特徴とする前記 7 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

【 0 0 3 3 】

1 2. 前記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物が、側鎖に電離放射線二量化型の感光性基を有することを特徴とする前記 7 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙の製造方法。

## 【0034】

本発明者らは、上記の種々の課題に対して検討した結果、上記の構成により、より少ないバインダーによって、高空隙率でインク吸収効率がよく、ひび割れが少なく、高い折り曲げ耐性等の屋外耐久性のある多孔質層を有するインクジェット記録用紙を得ることができること、およびこのような高品位のインクジェット記録用紙を高生産性で製造出来ることを見いだした。

## 【0035】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用紙は、支持体上に、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物に電離放射線を照射することにより、側鎖間で架橋結合させた高分子化合物を含むバインダーおよび微粒子を含有する多孔質層を有するものである。

## 【0036】

ここで、多孔質層とは、単位面積あたり15～40 ml/m<sup>2</sup>の空隙を有する層をいい、空隙は、J. TAPPI 51に規定される紙および板紙の液体吸収性試験方法（ブリストー法）で測定したときの、接触時間が2秒における液体転移量として測定することができる。

## 【0037】

多孔質層の乾燥膜厚としては、25 μm以上、好ましくは30 μm～50 μmとすることにより、記録する際に、多孔質層において一時的にインクを保持することができる。

## 【0038】

本発明において、側鎖間で架橋結合させた高分子化合物とは、後述する主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物に、電離放射線を照射することにより、側鎖間で架橋結合させた高分子化合物である。

## 【0039】

本発明において、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物とは、重合度が300以上であり、電離放射線を照射すると側鎖間で架橋結合される高分子化合物である。そして、主鎖が（a）ポリ酢酸ビニルのケン

化物、(b) ポリビニルアセタール、(c) ポリエチレンオキサイド、(d) ポリアルキレンオキサイド、(e) ポリビニルピロリドン、(f) ポリアクリルアミド、(g) ヒドロキシエチルセルロース、(h) メチルセルロース、(i) ヒドロキシプロピルセルロース、(j) 前記 (a) ~ (i) の少なくとも一種の誘導体、および (k) (a) ~ (j) を含む共重合体より選ばれる少なくとも一種で構成される。

#### 【0040】

これらは紫外線、電子線等の電離放射線の照射により、架橋結合後に、架橋結合前よりも水に溶けにくくなる樹脂であることが好ましい。

#### 【0041】

また、側鎖は、光二量化型、光分解型、光重合型、光変性型、および光解重合型より選ばれる少なくとも一種の変性基により構成されていることが好ましく、上記 (a) ~ (k) より選ばれる少なくとも一種の主鎖を変性することにより得ることが好ましい。

#### 【0042】

本発明で用いる主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物は、架橋結合のために、重合開始剤、重合禁止剤等が実質必要なく、また電離放射線照射後に未反応遊離基が生じることを抑制できるので、経時的に塗膜の折り割れ性が劣化するということを抑制できる。

#### 【0043】

また、本発明の主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物に電離放射線を照射し、側鎖間を架橋結合させた高分子化合物を含むバインダーを含有する多孔質層の網目構造は、架橋剤のみを用いて架橋結合させて形成される多孔質の網目構造や、主鎖に複数の側鎖を有さない親水性高分子化合物または重合度が低い親水性高分子化合物に電離放射線を照射して架橋結合させて形成された多孔質の網目構造のような比較的短い距離での三次元構造とは異なった、長い距離での架橋を含むため、多くの微粒子を保持しやすい構造を取っており、より少ないバインダー量で、即ち、微粒子に対するバインダーの比率をより小さくして、均一な膜を形成することができる。

## 【0044】

このように、微粒子に対するバインダー比が小さい方が、インクジェット記録層の空隙率は上がり、インクをより保持しやすくなるので（インクを吸収しやすい）、インク溢れを抑制でき、乾燥が早く、形成される塗膜が強固で、折り曲げ等に対し強いほか、インクジェット記録紙を形成した後の印字或いは印画前の記録層のひび割れ、剥落等が少なく、更に印画或いは印字の後においても折り曲げ等によるストレスに対し耐性が強い多孔質層を有するインクジェット記録紙を得ることが出来る。

## 【0045】

従って、高インク吸収性で、耐水性が改善され、折り割れおよびひび割れが少ないインクの乾燥速度の速いインクジェット記録用紙を得ることができる。

## 【0046】

主鎖に複数の側鎖を有する親水性高分子化合物としては、光二量化型のジアゾ型、もしくはシンナモイル基、スチリルピリジニウム基、スチリルキノリウム基を導入したものが好ましい。

## 【0047】

また、光架橋後アニオン染料等の水溶性染料により染色される樹脂が好ましい。このような樹脂としては、たとえば一級アミノ基ないし四級アンモニウム基等のカチオン性基を有する樹脂、たとえば特開昭56-67309号、同60-129742号、同60-252341号、同62-283339号、特開平1-198615号等の公報に記載された感光性樹脂（組成物）、硬化処理によりアミノ基になり、カチオン性になるアジド基のような基を有する樹脂、たとえば特開昭56-67309号等の公報に記載された感光性樹脂（組成物）があげられる。

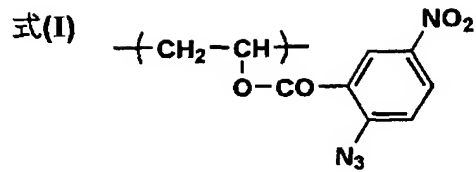
## 【0048】

具体的には、例えば次のようなものがあげられる。

本発明においては、特開昭56-67309号公報記載の感光性樹脂が好ましく用いられ、これはポリビニルアルコール構造体中に、下記式（I）

## 【0049】

## 【化1】

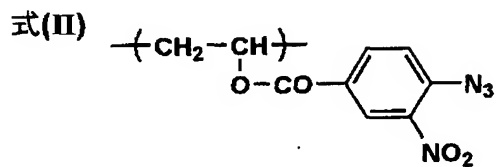


## 【0050】

で表される 2-アジド-5-ニトロフェニルカルボニルオキシエチレン構造、又は下記式 (II)

## 【0051】

## 【化2】



## 【0052】

で表される 4-アジド-3-ニトロフェニルカルボニルオキシエチレン構造を有する樹脂組成物である。

## 【0053】

樹脂の具体例は該公報中の実施例 1～2 に、樹脂の構成成分及びその使用割合は該公報第 2 頁に記載されている。

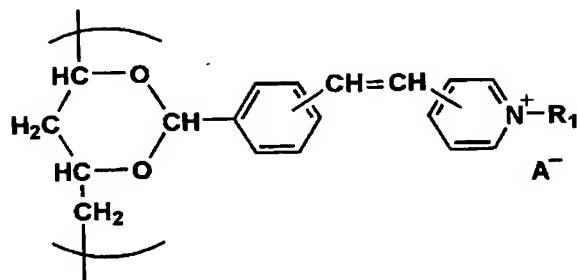
## 【0054】

また、特開昭 60-129742 号公報記載の感光性樹脂は、ポリビニルアルコール構造体中に下記式 (III) または (IV)

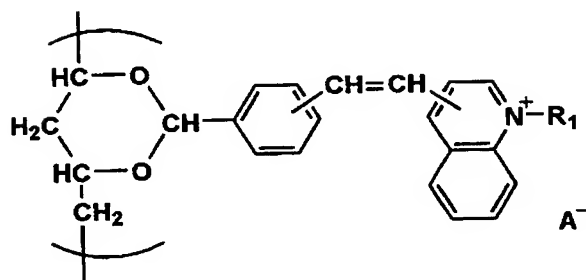
## 【0055】

## 【化3】

式(III)



式(IV)



## 【0056】

で示される構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂である。式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～4のアルキル基を示し、A<sup>-</sup>はアニオンを示すが、これらは、ポリビニルアルコールまたは部分鹸化ポリ酢酸ビニルに、ホルミル基を有するスチリルピリジニウム塩またはスチリルキノリニウム塩を作用させて製造した、スチリルピリジニウム構造或いはスチリルキノリニウム構造を有する構造単位を有するポリビニルアルコール系樹脂であり、製造法については特開昭60-129742号に詳細に記載されており、これを参考に容易に製造できる。

## 【0057】

これら、スチリルピリジニウム基またはスチリルキノリニウム基を有するポリビニルアルコール中の、スチリルピリジニウム基またはスチリルキノリニウム基の割合は、ビニルアルコール単位あたり、0.2～10.0モル%の割合であることが好ましい。10.0モル%以下とすることにより、塗布液への溶解性を向上することができる。また、0.2モル%以上とすることにより、架橋後の強度を向上することができる。

**【 0 0 5 8 】**

また、上記において、ベースとなるポリビニルアルコールは、一部未鹸化のアセチル基を含んでいてよく、アセチル基の含有率は 3 0 % 未満であることが望ましい。またその重合度は 3 0 0 ～ 3 0 0 0 程度であることが好ましく、4 0 0 以上であることがより好ましい。重合度を 3 0 0 以上とすることにより、架橋反応のための放射線の照射時間を短縮することができ、生産性を向上することができる。また、重合度を 3 0 0 0 以下とすることにより、粘度が増大することを抑制でき、取り扱いが容易となる。

**【 0 0 5 9 】**

なお、本発明で目的とする諸性能を落とさない限りにおいては、バインダーとして、上記主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物とともに、以下の親水性樹脂を併用して多孔質層に含有させても良い。

**【 0 0 6 0 】**

併用される親水性樹脂としては、特に制限はなく、従来公知の親水性バインダーとして用いることのできる親水性樹脂を用いることができ、例えば、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等を用いることができるが、ポリビニルアルコールが特に好ましい。

**【 0 0 6 1 】**

ポリビニルアルコールは、無機微粒子との相互作用を有しており、無機微粒子に対する保持力が特に高く、更に、吸湿性等の湿度依存性が比較的小さなポリマーであり、塗布乾燥時の収縮応力が比較的小さいため、本発明の課題である塗布乾燥時のひび割れに対する適性が優れる。本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールとしては、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られる通常のポリビニルアルコールの他に、末端をカチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

**【 0 0 6 2 】**

酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールとしては、平均重合

度が 3 0 0 以上のものが好ましく用いられ、特に平均重合度が 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 のものが好ましく用いられる。ケン化度は、7 0 ~ 1 0 0 % のものが好ましく、8 0 ~ 9 9 . 5 % のものが特に好ましい。

#### 【0 0 6 3】

カチオン変成ポリビニルアルコールとしては、例えば、特開昭 6 1 - 1 0 4 8 3 号に記載されているような、第 1 ~ 3 級アミノ基や第 4 級アンモニウム基を上記ポリビニルアルコールの主鎖または側鎖中に有するポリビニルアルコールであり、これらはカチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。

#### 【0 0 6 4】

多孔質層における微粒子とバインダーとの質量比は、2 : 1 ~ 5 0 : 1 であることが好ましい。2 : 1 以上であれば、多孔質層の空隙率は良好であり、十分な空隙容量が得やすく、過剰の親水性バインダーがインクジェット記録時に膨潤して空隙を塞ぐことをさけられる。一方、この比率が 5 0 : 1 以下の場合には、多孔質層を厚膜で塗布した際に、ひび割れが生じにくく好ましい。乾燥塗膜の折り割れ抑制という観点からは、微粒子とバインダーとの質量比は、6 : 1 ~ 1 5 : 1 がより好ましい。

#### 【0 0 6 5】

本発明において、多孔質層中で、微粒子は、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物に電離放射線を照射することにより側鎖間で架橋結合させた高分子化合物とともに、空隙を形成する。多孔質層に含有される微粒子としては、無機微粒子や有機微粒子を用いることができるが、特には、より小粒径が得られ易く、また、高光沢の記録用紙を作製することができ、更に高濃度のプリント画像が得られることから、無機微粒子が好ましい。

#### 【0 0 6 6】

そのような無機微粒子としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレー、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシ



ウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、リトポン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料等を挙げることができる。上記無機微粒子は、1次粒子のまま用いても、また、2次凝集粒子を形成した状態で使用することもできる。

#### 【0067】

本発明においては、インクジェット記録用紙で高品位なプリントを得る観点から、無機微粒子として、アルミナ、擬ペーマイト、コロイダルシリカもしくは気相法により合成された微粒子シリカが好ましく、気相法で合成された微粒子シリカが、特に好ましい。この気相法で合成されたシリカは、表面にAlが付着したものであっても良い。表面にAlが付着した気相法シリカのAl含有率は、シリカに対して質量比で0.05～5%のものが好ましい。

#### 【0068】

本発明において、多孔質層に含有する微粒子として有機微粒子を用いる場合には、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、スチレンおよびスチレン誘導体からなる群より選ばれる少なくとも一種のモノマーを、分子中に炭素-炭素二重結合を一個または二個以上有する乳化剤により乳化重合することにより得られる微粒子を用いることが好ましい。

#### 【0069】

上記微粒子の粒径は、いかなる粒径のものも用いることができるが、平均粒径が $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $0.4\mu\text{m}$ 以下であれば、光沢性や発色性が良好であり、特に、 $0.2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。粒径の下限は特に限定されないが、微粒子の製造上の観点から、 $0.003\mu\text{m}$ 以上、特に $0.005\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

#### 【0070】

上記微粒子の平均粒径は、多孔質層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の粒子の粒径を求めて、その単純平均値（個数平均）として求められる。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

#### 【0071】

また、微粒子の分散度は、光沢性や発色性の観点から 0.5 以下が好ましい。0.5 以下であれば、光沢やプリント時の濃度が良好である。特に、0.3 以下が好ましい。ここで、微粒子の分散度とは、上記平均粒径を求めるのと同様に電子顕微鏡で多孔質層の微粒子を観察し、その粒径の標準偏差を平均粒径で割ったものを示す。

#### 【0072】

上記微粒子は、1 次粒子のままで、あるいは 2 次粒子もしくはそれ以上の高次凝集粒子で多孔質皮膜中に存在していても良いが、上記の平均粒径は、電子顕微鏡で観察したときに多孔質層中で独立の粒子を形成しているものの粒径、つまり、多孔質層中に観察される最高次粒子の粒径をいう。

#### 【0073】

上記微粒子の水溶性塗布液（多孔質層を形成するための塗布液）における含有量は、5～40 質量%であり、特に 7～30 質量%が好ましい。

#### 【0074】

上記多孔質層を形成する水溶性塗布液中には、各種の添加剤を添加することができる。そのような添加剤としては、例えば、カチオン性媒染剤、架橋剤、界面活性剤（カチオン、ノニオン、アニオン、両性）、白地色調調整剤、蛍光増白剤、防黴剤、粘度調整剤、低沸点有機溶媒、高沸点有機溶媒、ラテックスエマルジョン、退色防止剤、紫外線吸収剤、多価金属化合物（水溶性もしくは非水溶性）、マット剤、シリコンオイル等が挙げられるが、中でもカチオン性媒染剤は、印字後の耐水性や耐湿性を改良するために好ましい。

#### 【0075】

カチオン媒染剤としては、第 1 級～第 3 級アミノ基および第 4 級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が用いられるが、経時での変色や耐光性の劣化が少ないこと、染料の媒染能が充分高いことなどから、第 4 級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好ましい。

#### 【0076】

好ましいポリマー媒染剤は、上記第 4 級アンモニウム塩基を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの共重合体または縮重合体として得られる。

**【0077】**

また、バインダーとして含有する親水性樹脂の架橋剤を併用して多孔質層へ含有させたり、もしくは塗膜形成、乾燥後にオーバーコートさせることも特に好ましい。架橋剤により、多孔質層の耐水性がさらに改善され、また、インクジェット記録時に親水性バインダーの膨潤が抑制されるためにインク吸収速度が向上する。

**【0078】**

架橋剤としては、従来公知の架橋剤を使用することができ、無機系架橋剤（例えば、クロム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、ホウ酸類など）や有機系架橋剤（例えば、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、アルデヒド系架橋剤、N-メチロール系架橋剤、アクリロイル系架橋剤、ビニルスルホン系架橋剤、活性ハロゲン系架橋剤、カルボジイミド系架橋剤、エチレンイミノ系架橋剤等）等を使用することができる。

**【0079】**

これらの架橋剤は、親水性バインダーに対して、概ね1～50質量%であり、好ましくは2～40質量%である。

**【0080】**

親水性バインダーがポリビニルアルコール類であり、微粒子がシリカである場合、架橋剤としては、3族、4族元素を含む化合物、特にホウ酸類やアルミニウム化合物、ジルコニウム化合物などの無機系架橋剤およびエポキシ系架橋剤が、特に好ましい。

**【0081】**

本発明においては、多価金属化合物を上記多孔質層に添加し用いることができる。

**【0082】**

多価金属化合物としては、例えば、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Zr^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ などの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、酢酸塩等を用いることができる。なお、好ましくは、塩基性ポリ水酸化アルミニウムや酢酸ジルコニルなどの無機ポリマー化合物である。多孔質層に多価金属化合物を含有させることにより、滲みや

耐水性を向上させることができる。これらの多価金属化合物の多価金属イオンは、記録用紙 1 m<sup>2</sup> 当たり、概ね 0.05 ~ 20 ミリモル、好ましくは 0.1 ~ 10 ミリモルの範囲で多孔質層に含有させることができる。

#### 【0083】

本発明のインクジェット記録用紙に用いられる支持体としては、吸水性支持体（例えば、紙など）や非吸水性支持体を用いることができるが、より高品位なプリントが得られる観点から、非吸水性支持体が好ましい。

#### 【0084】

好ましく用いられる非吸水性支持体としては、例えば、ポリエステル系フィルム、ジアセテート系フィルム、トリアセート系フィルム、ポリオレフィン系フィルム、アクリル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリイミド系フィルム、セロハン、セルロイド等の材料からなる透明または不透明のフィルム、あるいは基紙の両面をポリオレフィン樹脂被覆層で被覆した樹脂被覆紙、いわゆる RC ペーパー等が用いられる。

#### 【0085】

上記支持体上に、前記の水溶性塗布液を塗布するに当たっては、表面と塗布層との間の接着強度を大きくする等の目的で、支持体にコロナ放電処理や下引処理等を行うことが好ましい。さらに、本発明のインクジェット記録用紙は着色された支持体であってもよい。

#### 【0086】

本発明で好ましく用いられ支持体は、透明ポリエステルフィルム、不透明ポリエステルフィルム、不透明ポリオレフィン樹脂フィルムおよび紙の両面をポリオレフィン樹脂でラミネートした紙支持体である。

#### 【0087】

以下、最も好ましいポリオレフィンの代表であるポリエチレンでラミネートした紙支持体について説明する。

#### 【0088】

紙支持体に用いられる原紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプあるいはナイロンやポリエステル

などの合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしては、例えば、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPまたはLDPの比率は10質量%以上、70質量%以下であることが好ましい。

#### 【0089】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、又、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

#### 【0090】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

#### 【0091】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlであることが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS-P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と、42メッシュ残分質量%との和が30～70質量%が好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は、20質量%以下であることが好ましい。

#### 【0092】

原紙の坪量は30～250gが好ましく、特に50～200gが好ましい。原紙の厚さは40～250 $\mu$ mが好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理を施して、高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2g/m<sup>2</sup>（JIS-P-8118に規定の方法に準ずる）が一般的である。更に、原紙剛度はJIS-P-8143に規定される条件で20～200gが好ましい。原紙表面には表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては、前記原紙中添加できるサイズ剤と同様のものを使用することができる。原紙のpH

は、J I S - P - 8 1 1 3 で規定された熱水抽出法により測定した場合、5 ～ 9 であることが好ましい。

#### 【 0 0 9 3 】

原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン ( L D P E ) または高密度のポリエチレン ( H D P E ) であるが、他の L L D P E やポリプロピレン等も一部使用することができる。

#### 【 0 0 9 4 】

また、塗布層側のポリエチレン層には、写真用印画紙で広く行われているようにルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量は、ポリエチレンに対して、1 ～ 2 0 質量%、好ましくは2 ～ 1 5 質量%である。

#### 【 0 0 9 5 】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理を行って通常の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目等の微粒面を形成したのもも本発明で使用するすることができる。

#### 【 0 0 9 6 】

原紙の表裏のポリエチレンの使用量は、水系塗布組成物の膜厚やバック層を設けた後で低湿および高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、本発明に係る水系塗布組成物を塗布する側のポリエチレン層としては2 0 ～ 4 0  $\mu$  m、バック層側が1 0 ～ 3 0  $\mu$  m の範囲であることが好ましい。

#### 【 0 0 9 7 】

更に、上記ポリエチレン被覆紙支持体は、以下の特性を有していることが好ましい。

#### 【 0 0 9 8 】

1) 引っ張り強さ：J I S - P - 8 1 1 3 で規定される強度で、縦方向が2 0 ～ 3 0 0 N、横方向が1 0 ～ 2 0 0 N であることが好ましい

2) 引き裂き強度：J I S - P - 8 1 1 6 による規定方法で、縦方向が0 . 1 ～ 2 N、横方向が0 . 2 ～ 2 N が好ましい

3) 圧縮弾性率:  $\geq 1030 \text{ N/cm}^2$

4) 表面ベック平滑度: JIS-P-8119に規定される条件で、500秒以上が光沢面としては好ましいが、いわゆる型付け品ではこれ以下であっても良い

5) 裏面ベック平滑度: JIS-P-8119に規定される条件で、100～800秒が好ましい

6) 不透明度: 直線光入射/拡散光透過条件の測定条件で、可視域の光線での透過率が20%以下、特に15%以下が好ましい

7) 白さ: JIS-P-8123に規定されるハンター白色度で、90%以上が好ましい。また、JIS-Z-8722 (非蛍光)、JIS-Z-8717 (蛍光剤含有) により測定し、JIS-Z-8730に規定された色の表示方法で表示したときの、 $L^* = 90 \sim 98$ 、 $a^* = -5 \sim +5$ 、 $b^* = -10 \sim +5$ が好ましい。

#### 【0099】

上記支持体のインク受容層側には、インク受容層との接着性を改良する目的で、下引き層を設けることが好ましい。下引き層のバインダーとしては、ゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーやTgが $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ のラテックスポリマーなどが好ましい。これらバインダーは、記録用紙 $1 \text{ m}^2$ 当たり $0.001 \sim 2 \text{ g}$ の範囲で用いられる。下引き層中には、帯電防止の目的で、従来公知のカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤を少量含有させることができる。

#### 【0100】

上記支持体のインク受容層側と反対側の面には、滑り性や帯電特性を改善する目的でバック層を設けることもできる。バック層のバインダーとしては、やはりゼラチンやポリビニルアルコール等の親水性ポリマーやTgが $-30 \sim 60^\circ\text{C}$ のラテックスポリマーなどが好ましく、またカチオン性ポリマーなどの帯電防止剤や各種の界面活性剤、更には平均粒径が $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度のマツト剤を添加することもできる。バック層の厚みは、概ね $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であるが、バック層がカール防止のために設けられる場合には、概ね $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲である。また、バック層は2層以上から構成されていても良い。

**【0101】**

下引き層やバック層の塗設に当たっては、支持体表面のコロナ処理やプラズマ処理などの表面処理を併用することが好ましい。

**【0102】**

次に、本発明のインクジェット記録用紙の製造方法について説明する。

本発明のインクジェット記録用紙は、上記、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物を含むバインダーおよび微粒子を含有する層を設け、親水性高分子化合物に水銀灯やメタルハライドランプ等の電離放射線を照射して、親水性高分子化合物の側鎖間で架橋結合を生じさせ、多孔質層を形成させることにより製造することができる。このような方法で製造することにより、バインダーをセットさせる等のために、低温に維持したり、多孔質層に架橋剤を添加したりする必要がなく、高温で迅速に乾燥させることが出来、吹き荒れ等のムラも低減することができる。

**【0103】**

次に、本発明のインクジェット記録用紙の好ましい製造方法について、具体的に説明する。

**【0104】**

はじめに、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が300以上の親水性高分子化合物と、必要に応じて別の親水性樹脂をバインダーとして用い、フィラーとして用いる微粒子とを、必要に応じて活性剤存在下において混合し、分散した後、必要であれば上述の添加剤等を更に混合して、水溶性塗布液を調製し、これを少なくとも支持体の片面に塗布して、多孔質層を形成するための塗膜を形成する。

**【0105】**

本発明の記録用紙に係る多孔質層は、単層であっても多層であっても良く、多層構成の場合には、全ての層を同時に塗布することが、製造コスト低減の観点から好ましい。

**【0106】**

上記塗布液の塗布方法としては、公知の方法から適宜選択して行うことができ、例えば、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、ロッドバーコーテ



イング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、押し出し塗布方法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第 2, 6 8 1, 2 9 4 号公報に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

#### 【0 1 0 7】

次に、塗膜に電離放射線例えば紫外線（水銀灯或いはメタルハライドランプ等）等を照射する。この電離放射線の照射により、親水性高分子化合物の側鎖間で架橋反応を生じさせ、水性塗膜の粘度を上昇させ、流動化を防いで（いわゆるセツトさせて）均一な塗膜を形成させることができる。電離放射線照射後に、塗膜を乾燥させ、支持体上に均一な、親水性バインダーと微粒子を主として含有する空隙を有する多孔質層が形成されたインクジェット記録媒体を得ることができる。

#### 【0 1 0 8】

本発明においては、電離放射線を照射後、塗膜を乾燥させ、塗膜に含有される水を主体とする水性溶媒を蒸発させることが好ましい。電離放射線を照射する際に、水性溶媒が一部或いは大部分が蒸発していても良いが、塗膜が親水性の溶媒を含有した状態で電離放射線を照射することが好ましく、塗布後直ぐに電離放射線を照射することがより好ましい。これにより、塗布膜中の親水性高分子化合物の側鎖間の架橋反応によって、塗膜の流動化を抑えた上で塗膜を乾燥させて多孔質層を形成することができるので、均一な多孔質層を有するインクジェット記録用紙を得ることができる。

#### 【0 1 0 9】

電離放射線としては、例えば、電子線、紫外線、アルファ線、ベータ線、ガンマ線、X線等があげられ、人体への影響が少なく、取り扱いが容易で、工業的にもその利用が普及している電子線や紫外線が好ましく用いられる。

#### 【0 1 1 0】

電離放射線として電子線を使用する場合、照射する電子線の量は 0. 1 ~ 2 0 M r a d 程度の範囲で調節するのが望ましい。0. 1 M r a d 以上とすることにより、十分な照射効果を得ることができ、2 0 M r a d 以上とすることにより、支持体、特に紙やある種のプラスチックの劣化を抑制することができる。電子線

の照射方式としては、例えばスキヤニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式等が採用され、電子線を照射する際の加速電圧は100～300kV程度が好ましい。なお、電子線照射方式は、紫外線照射に比べて生産性が高く、増感剤添加による臭気や着色の問題がなく、更に均一な架橋構造をとりやすいといった利点がある。

#### 【0111】

本発明において好ましく用いられる主鎖に複数の側鎖を有する親水性高分子化合物は、特に、後述する増感剤等を添加しないでも例えば紫外線に感光し、容易に架橋反応することができ、紫外線の光源としては、紫外線ランプ（例えば0.5kPa～1MPaまでの動作圧力を有する低圧、中圧、高圧水銀ランプ）、キセノンランプ、タングステンランプ、ハロゲンランプ等が用いられ、5000～8000 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>程度の強度を有する紫外線が好ましく照射される。硬化に要するエネルギー量としては0.02～20kJ/cm<sup>2</sup>の範囲が用いられる。

#### 【0112】

また、紫外線を使用する場合には、塗布組成物中に増感剤を配合してもよく、例えば、チオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテルキサントン、ジメチルキサントン、ベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等の増感剤の一種以上が適宜配合されてもよい。

#### 【0113】

なお、増感剤を使用する場合には使用量は塗布組成物中の電離放射線硬化型樹脂に対して0.2～10質量%、好ましくは0.5～5質量%程度の範囲で調節するのが望ましい。更に例えば、トリエタノールアミン、2-ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノ安息香酸、等の第三級アミン類を塗布組成物中の電離放射線硬化型樹脂に対して0.05～3質量%程度混合してもよい。

#### 【0114】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。なお、実施例中で「%」は、特に断りのない限り質量%を表す。

## 【0115】

## 実施例 1

予め均一に分散されている、1次粒子の平均粒径が約 $0.012\mu\text{m}$ の気相法シリカ（日本アエロジル社製：アエロジル200）を25%含むシリカ分散液（ $\text{pH}=4.0$ 、エタノール1質量%含有）の100gにスチリルピリジニウム基を導入した、濃度を10%に調整した光架橋性ポリビニルアルコール誘導体水溶液（東洋合成工業社製：SPP-SHR主鎖PVA重合度2300、ケン化度8%）35gを攪拌しながら徐々に添加した。

## 【0116】

次いで、高圧ホモジナイザーで、 $3000\text{N}/\text{cm}^2$ の圧力で分散し、40%の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を500mg添加し、純水で200gに仕上げ塗布液を得た。

## 【0117】

上記調製した塗布液を、厚さ $170\text{g}/\text{m}^2$ の原紙の両面をポリエチレンで被覆したポリエチレンコート紙（インク受容層側のポリエチレン中に8質量%のアナターゼ型酸化チタン含有；インク受容層面側に $0.05\text{g}/\text{m}^2$ のゼラチン下引き層、反対側にTgが約 $80^\circ\text{C}$ のラテックス性ポリマーをバック層 $0.2\text{g}/\text{m}^2$ として有する）に、バーコーターにより湿潤膜厚 $180\mu\text{m}$ で塗布し、その後 $365\text{nm}$ に主波長をもつメタルハライドランプで、エネルギー量で $2\text{kJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し、その後 $80^\circ\text{C}$ の熱風型オーブンで乾燥させてインクジェット記録紙を得た。

## 【0118】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は $50\text{nm}$ であり、空隙を示す吸水量は $23\text{ml}/\text{m}^2$ であった。

## 【0119】

ここで、吸水量はJ. TAPPI 51に規定される紙および板紙の液体吸収性試験方法（ブリストー法）で測定したときの、接触時間が2秒における液体転移量を測定した。

## 【0 1 2 0】

## 実施例 2

実施例 1 において、4 0 % の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を添加せずに純水で 2 0 0 g に仕上げた塗布液を用いた以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

## 【0 1 2 1】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は 5 0 n m であり、吸水量は 2 3 m l / m<sup>2</sup>であった。

## 【0 1 2 2】

## 実施例 3

気相法シリカの代わりに、日本シリカ工業（株）製ゲル法シリカ N i p g e l 1 A Z 2 0 0 を用い、サンドミル分散機により平均粒径 0 . 4 5 μ m まで分散したものをを用いた以外は、実施例 1 と同様にして記録用紙を得た。

## 【0 1 2 3】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は 0 . 4 5 μ m であり、吸水量は 2 2 m l / m<sup>2</sup>であった。

## 【0 1 2 4】

## 実施例 4

実施例 3 において、4 0 % の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を添加せずに純水で 2 0 0 g に仕上げた塗布液を用いた以外は、実施例 3 と同様にしてインクジェット記録用紙を得た。

## 【0 1 2 5】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は 0 . 4 5 μ m であり、吸水量は 2 2 m l / m<sup>2</sup>であった。

## 【0 1 2 6】

## 実施例 5

光架橋性ポリビニルアルコール誘導体水溶液の添加量を 1 4 . 7 g とした以外は、実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用紙を得た。

## 【0 1 2 7】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡による観察粒径は 5 0 n m であり、吸水量は 2 3 m l / m<sup>2</sup>であった。

【 0 1 2 8 】

実施例 6

光架橋製ポリビニルアルコール誘導体（東洋合成工業製：S P P - S H R 主鎖 P V A 重合度 2 3 0 0、ケン化度 8 8 %）の代わりに、主鎖重合度 2 3 0 0 の P V A に式（I）で示される架橋変性基を P V A セグメントに対して 1 m o l % 導入した光架橋性ポリビニルアルコール誘導体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして記録用紙を得た。

【 0 1 2 9 】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は 5 0 n m であり、吸水量は 2 3 m l / m<sup>2</sup>であった。

【 0 1 3 0 】

実施例 7

4 0 % の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を添加せずに純水で 2 0 0 g に仕上げた塗布液を用いた以外は、実施例 6 と同様にしてインクジェット記録用紙を得た。

【 0 1 3 1 】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は 5 0 n m であり、吸水量は 2 3 m l / m<sup>2</sup>であった。

【 0 1 3 2 】

実施例 8

気相法シリカの代わりに、日本シリカ工業（株）製ゲル法シリカ N i p g e l 1 A Z 2 0 0 を用い、サンドミル分散機により平均粒径 0 . 4 5 μ m まで分散した以外は、実施例 6 と同様にして記録用紙を得た。

【 0 1 3 3 】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は 0 . 4 5 μ m であり、吸水量は 2 2 m l / m<sup>2</sup>であった。

【 0 1 3 4 】

### 実施例 9

4 0 % の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を添加せずに純水で 2 0 0 g に仕上げた塗布液を用いた以外は、実施例 8 と同様にしてインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0 1 3 5】

ここで得られたインクジェット記録用紙の多孔質層中のシリカの電子顕微鏡により観察した粒径は 0 . 4 5  $\mu$  m であり、吸水量は 2 2 m l / m<sup>2</sup>であった。

#### 【0 1 3 6】

##### 比較例 1

紫外線を照射しない以外は、実施例 2 と同様にして記録用紙を得た。ここで得られたインクジェット記録用紙は、ひび割れが多く、吸水量は測定不能であった。

#### 【0 1 3 7】

##### 比較例 2

実施例 2 において、ポリビニルアルコール誘導体の代わりに、重合度 2 3 0 0 、ケン化度 8 8 % のポリビニルアルコールを用い、ホウ酸を 0 . 5 g 加え、純水で 2 0 0 g に仕上げた塗布液を用い、紫外線を照射しない以外は実施例 2 と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

#### 【0 1 3 8】

ここで得られたインクジェット記録用紙は、ひび割れが多く、吸水量は測定不能であった。

#### 【0 1 3 9】

##### 比較例 3

実施例 1 において、ポリビニルアルコール誘導体の代わりに、電子線重合型化合物（新中村化学製、NK エステル A - TMM - 3）を用い、紫外線の変わりに加速電圧 2 0 0 k V、照射量 4 M r a d の電子線を照射した以外は実施例 2 と同様にしてインクジェット記録用紙を得た。

#### 【0 1 4 0】

ここで得られたインクジェット記録用紙の吸水量は 1 1 m l / m<sup>2</sup>であった。

## 比較例 4

紫外線を照射しない以外は、実施例 4 と同様にして記録用紙を得た。

ここで得られたインクジェット記録用紙は、ひび割れが多く、吸水量は測定不能であった。

【0 1 4 1】

## 比較例 5

紫外線を照射しない以外は、実施例 5 と同様にして記録用紙を得た。

【0 1 4 2】

ここで得られたインクジェット記録用紙は、ひび割れが多く、吸水量は測定不能であった。

【0 1 4 3】

## 比較例 6

比較例 2 において、4 0 % の塩基性ポリ水酸化アルミニウム水溶液を 5 0 0 m g 添加し、純水で 2 0 0 g に仕上げた塗布液を用いた以外は比較例 2 と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0 1 4 4】

## 比較例 7

実施例 1 に記載のポリビニルアルコール誘導体の 1 0 % 水溶液のみを 1 8 0  $\mu$  m で塗布し、紫外線を照射しない以外は実施例 1 と同様にしてインクジェット記録紙を得た。

【0 1 4 5】

ここで得られたインクジェット記録用紙の吸水量は 5 m l / m<sup>2</sup> であった。

## 比較例 8

比較例 7 において、光架橋性ポリビニルアルコール誘導体の代わりに、重合度 2 3 0 0、ケン化度 8 8 % のポリビニルアルコールを用い、ホウ酸を 0. 5 g 加え、純水で 2 0 0 g に仕上げた塗布液を用い、紫外線照射しない以外は、比較例 7 と同様にして記録用紙を得た。

【0 1 4 6】

ここで得られたインクジェット記録用紙の吸水量は 4 m l / m<sup>2</sup> であった。

## 比較例 9

実施例 2 において、主鎖重合度を 2 5 0 とした以外は、実施例 2 と同様にして記録用紙を得た。

## 【 0 1 4 7 】

ここで得られたインクジェット記録用紙の吸水量は  $22 \text{ ml} / \text{m}^2$  であった。

## 比較例 1 0

実施例 1 において、主鎖重合度を 2 5 0 とした以外は、実施例 1 と同様にして記録用紙を得た。

## 【 0 1 4 8 】

ここで得られたインクジェット記録用紙の吸水量は  $22 \text{ ml} / \text{m}^2$  であった。

実施例 1 ～ 9 および比較例 1 ～ 1 0 により得られた記録用紙を、更に  $40^\circ\text{C}$  で三日間保管して安定化させた。

## 【 0 1 4 9 】

## 〔記録用紙の特性評価〕

以上により作製した各記録用紙について、以下に記載の方法に則り、膜面性状、インク吸収性、耐水性、画像滲み、折れ割れおよび発色性の評価を行った。

## 【 0 1 5 0 】

膜面性状：目視により膜面平滑性、 $10 \text{ cm}^2$  中の膜面のひび割れ個数を評価した。

## 【 0 1 5 1 】

膜面平滑性については、以下の基準で評価した。

◎；全くうねりもみられず、平滑である

○；長周期の波打ちが若干見られるが、製品として問題ないレベル

△；一部膜面故障が見られはっきりと膜面吹かれが確認できるレベル

×；短周期の膜面波打ちが見られ実技上許容されないレベル

××；吹き荒れにより短周期の波打ちと、膜面故障が多発し全く許容されないレベル

インク吸収性：セイコーエプソン社製のインクジェットプリンター PM900C を用い、反射濃度が約 1. 0 のニュートラルグレー色を全面ベタ印字して、下



記に示す基準に則り、ムラの有無を目視で 5 段階評価した。

1 ; ムラが全くなし

2 ; ムラが僅かに認められるがベタ印字しても実技上は問題ないレベル

3 ; ムラがベタ印字でははっきりわかる程度であるが、実際のプリントでは殆ど問題ないレベル

4 ; グレーの色ムラが認められ、実技上許容され得ないレベル

5 ; 全く許容され得ないレベル

上記の評価ランクにおいて、実用上、4 及び 5 は、商品価値が無い。

### 【 0 1 5 2 】

耐水性：得られたインクジェット記録紙を 2 分間水中につけ、その後引き上げ指で五回こすり、性状を目視により観察した。

◎ ; 変化無し

○ ; 若干筋が見られるが実技上問題ないレベル

△ ; 筋がはっきりと認められるが、実技上許容されるレベル

× ; 表面が削れ、実技上許容されないレベル

×× ; 完全に記録層が破壊され全く許容されないレベル

画像滲み：セイコーエプソン社製のインクジェットプリンター PM900 を用い、マゼンダ 100 % のパターン上に黒インクで 1 mm のラインを 5 本引いた画像をプリント後、6 時間、25℃、湿度 55 % の環境で 6 時間乾燥し、その後 40℃、湿度 80 % の環境に三日間画像をさらし、その後下記に示す基準にそって、滲みを五段階で評価した。

1 ; ラインの太りが全くなし

2 ; ラインの太りが僅かに認められるが実技上は問題ないレベル

3 ; ラインの太りが 1.5 倍程になってはいる、長期保存には耐えないレベル

4 ; ラインの太りが 2 倍以上あり、実技上許容され得ないレベル

5 ; 全く許容され得ないレベル

上記の評価ランクにおいて、実用上、4 及び 5 は、商品価値が無い。

### 【 0 1 5 3 】

折り割れ：5 \* 10 cm の短冊状に断裁した記録用紙を、コア内径 3 cm の紙

管 2 にまきつけ、折り割れのヒビを目視にて 5 段階に評価した。

◎；折り割れが全くなし

○；折り割れが 5 本以下

△；折り割れが 6 本から 2 0 本

×；折り割れが 2 1 本以上 1 0 0 本まで

××；折り割れが 1 0 0 本を超える

発色性：セイコーエプソン社製のインクジェットプリンター PM 9 0 0 を用い、黒の最高濃度をプリントし、その濃度を測定した。

【 0 1 5 4 】

【表 1】

	膜面性状		インク 吸収性	耐水性	画像滲み	折れ割れ	発色性 (黒濃度)
	膜面平滑性	膜面のひび					
実施例 1	◎	なし	1	◎	1	◎	2.48
実施例 2	◎	なし	1	◎	2	◎	2.46
実施例 3	◎	なし	1	◎	1	◎	2.01
実施例 4	◎	なし	1	○	2	◎	2.03
実施例 5	◎	なし	1	○	1	○	2.02
実施例 6	◎	なし	1	○	1	◎	2.39
実施例 7	◎	なし	1	○	2	◎	2.36
実施例 8	◎	なし	1	○	1	○	2.08
実施例 9	◎	なし	1	○	2	○	2.04
比較例 1	××	121	3	△	4	×	2.44
比較例 2	△	88	1	○	3	××	2.38
比較例 3	△*	—*	1	◎	3	△	2.29
比較例 4	×	18	2	△	3	×	1.98
比較例 5	×	64	1	△	3	×	1.87
比較例 6	△	106	1	○	1	×	2.1
比較例 7	◎	なし	5	××	5	◎	2.44
比較例 8	◎	なし	5	△	5	◎	2.14
比較例 9	◎	なし	2	○	2	××	2.19
比較例 10	◎	なし	2	◎	1	××	2.21

\*；気泡のような膜面故障あり

【 0 1 5 5 】

【発明の効果】

本発明の構成を有することにより、高生産性で、製造時にひび割れが発生しにくく、また、折り曲げ等に対する耐性が高い、高空隙率、高インク吸収性、高耐水性および高滲み耐性のインクジェット記録用紙を得ることが出来た。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 支持体上に親水性バインダーと微粒子からなる多孔質層を高速に塗布しても、製造時にひび割れが発生しにくく、製造後において、折り曲げ等に対する耐性が高い、高空隙率、高インク吸収性、高耐水性および高滲み耐性の多孔質層を有するインクジェット記録用紙を提供することにある。

【解決手段】 支持体上に、主鎖に複数の側鎖を有する重合度が 3 0 0 以上の親水性高分子化合物に電離放射線を照射することによって、側鎖間で架橋結合させた高分子化合物を含むバインダー、および微粒子を含有する多孔質層を有することを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし

特願 2003-194811

出願人履歴情報

識別番号

[000001270]

1. 変更年月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

氏 名

コニカ株式会社